

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$

Акрамов Д.Ф.¹, Селезнева Н.В.¹, Казанцев В.А.²

¹Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНУМ, г. Екатеринбург, Dmaster96@mail.ru

²Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Известно, что халькогениды переходных 3d металлов M_7X_8 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), в том числе и пирротин (Fe_7S_8), обладают слоистой структурой типа NiAs [Miller et al., 2005]. В проведенных ранее исследованиях было показано, что при замещении железа кобальтом в системе $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{X}_8$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. При этом наблюдается изменение характера магнитного состояния от ферромагнитного для Fe_7X_8 к парамагнитному в Co_7X_8 с критической концентрацией перехода $x \sim 0.6$ [Baranov et al., 2015]. Известно, что в системе $\text{Co}_7(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_8$ при замещении по анионной подрешетке серы селеном также образуется непрерывный ряд твердых растворов, кристаллизующихся в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mmc$ [Miller et al., 2005]. Данные о влиянии замещения селена теллуром в системе $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ на структуру и физические свойства в литературе отсутствуют, а вопрос о существовании соединения Co_7Te_8 остается открытым.

В данной работе, с целью выявления влияния структурных превращений на физические свойства в системе $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, был выполнен синтез соединений и проведены исследования кристаллической структуры и фазового состава при нагреве до 500 °C совместно с измерениями теплового расширения и высокотемпературной намагниченности.

Соединения $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ ($y = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) и $\text{Co}_{7-d}\text{Te}_8$ ($d = 0, 0.32, 0.5$) были получены по одностадийной методике твердофазным синтезом в вакуумированных кварцевых ампулах. Смесь исходных элементов (Co , Se , Te) нагревали постепенно, с выдержкой в 12 часов, при температурах: 240 °C, 470 °C, 800 °C – затем отжигали при температуре 800 °C в течение пяти дней. Дальнейшая гомогенизация проходила при температуре 1000 °C в течение трех недель с промежуточным перетиранием образцов и охлаждением ампул на воздухе. Аттестация фазового состава проводилась на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α – излучение) с использованием термокамеры НТК-16 Anton Paar в температурном диапазоне 25–500 °C. Измерения теплового расширения образцов проводились на dilatометре DL-1500 RHP компании ULVAC-SINKU

RIKO (Япония) в интервале температур от 80–800 К. Измерения намагниченности осуществлялись на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 ($30^\circ\text{C} \leq T \leq 730^\circ\text{C}$).

Соединение Co_7Se_8 кристаллизуется в гексагональной сингонии (пространственная группа $P3_121$) с упорядочением атомов кобальта и вакансий в катионной подрешетке. Обнаружено, что увеличение содержания теллура в системе $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ $y = 0.2$ приводит к разупорядочению атомов Co и вакансий в катионных слоях. При этом происходит смена пространственной группы от $P3_121$ к $P-3m1$, а при дальнейшем увеличении концентрации теллура до $y \sim 0.9$ наблюдается гексагональная структура (пространственная группа $P6_3/mmc$). Кроме стехиометрических составов получены соединения $\text{Co}_{7-d}\text{Te}_8$ с отклонением от стехиометрии 7:8 (d до 0.5), структура которых описывается пространственной группой $P-3m1$. Установлено, что увеличение концентрации кобальта и приближение к стехиометрии к 7:8, приводит к росту параметров элементарной ячейки: с $a = b = 3.885(7) \text{ \AA}$ и $c = 5.366(6) \text{ \AA}$ для $\text{Co}_{6.5}\text{Te}_8$ до $a = b = 3.894(8) \text{ \AA}$ и $c = 5.375(1) \text{ \AA}$ для Co_7Te_8 . Соединение Co_7Te_8 получено после термообработки при повышенной температуре.

Исследования теплового расширения синтезированных соединений на поликристаллических образцах показали, что в соединениях с содержанием теллура более $y = 0.5$ при нагревании до $T \sim 450^\circ\text{C}$ происходит резкое увеличение линейного коэффициента термического расширения исследуемых соединений. При охлаждении размер образцов с высокой концентрацией теллура не возвращался к исходным размерам, что может свидетельствовать о возникновении фазы с большим объемом. Аномалии наблюдаются и на высокотемпературных зависимостях намагниченности, на которых возникает резкое увеличение намагниченности при $T \sim 450^\circ\text{C}$. Стоит отметить, что при измерении в режиме охлаждения намагниченность образцов не возвращалась в исходное состояние.

Для подтверждения фазового расслоения была проведена высокотемпературная терморентгенография исследуемых соединений в режиме *in situ*.

Анализ рентгенограмм показал, что для замещенных соединений при температурах близких к $T \sim 450$ °C происходит фазовое расслоение. Дальнейший нагрев и последующее охлаждение оставляет материал в полученном высокотемпературном многофазном состоянии. Для соединений $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с концентрацией теллура $y < 0.5$ при нагревании до $T \sim 325$ °C наблюдается изменение пространственной группы с $P6_3/mmc$ на $P-3m1$. Для соединения $\text{Co}_7(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_8$ обнаружено, нагревание до температур $T \sim 250$ °C сопровождается сначала линейным ростом параметров элементарной ячейки, однако дальнейший нагрев приводит к уменьшению объема ячейки. Структурные изменения и аномальное поведение параметров решетки замещенных соединений $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с содержанием теллура $y < 0.5$ связываются с изменениями в упорядочении атомов кобальта и вакансий в катионных слоях, вызванных внесением беспорядка в анионных слоях при замещении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D. and Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ chalcogenides ($X = \text{S}, \text{Se}$; $M = \text{Ti}, \text{Co}$) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol. 27. P. 286003 (12pp).
2. Miller V.L., Lee W.L., Lawes G., Ong N.P., Cava R.J. Synthesis and properties of the $\text{Co}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ and $\text{Ni}_7\text{Se}_{8-x}\text{S}_x$ solid solutions // Journal of Solid State Chemistry. 2005. V. 178. P. 1508–1512.